

Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2005

PCT/JP03/09522

25.08.03

[Handwritten signature]

10/522237

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月26日

出願番号
Application Number: 特願2002-218414
[ST. 10/C]: [JP2002-218414]

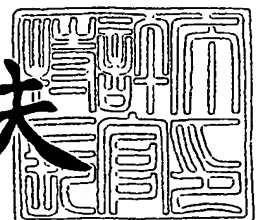
出願人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社
松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5658

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/038

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成
工業株式会社内

【氏名】 小林 幸哉

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成
工業株式会社内

【氏名】 清家 英雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 高向 芳典

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115141

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 慎二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0017925

【プルーフの要否】 要

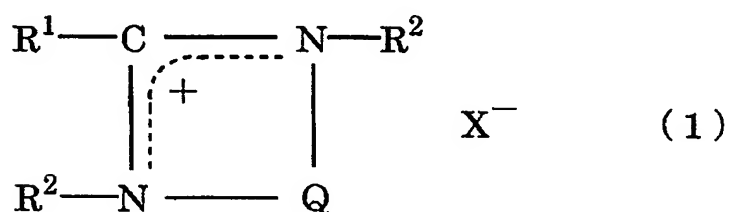
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタ

【特許請求の範囲】

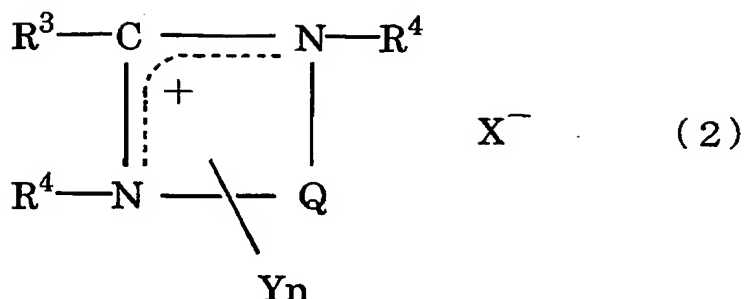
【請求項 1】 一般式 (1) で表される環状アミジニウム塩 (B) が非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、一般式 (2) で表される環状アミジニウム塩誘導体 (A) の総量が (A) と (B) の合計量に対して該電解液中に 5 mol % 以下含有されてなることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【化 1】



〔式中 R¹ は水素原子、または水酸基を有していてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基；式中 R² は水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数 1～10 の炭化水素基であり、同じであつても異なつていてもよい。；Q は炭素数 1～5 の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数 2～10 のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基；X⁻ は対アニオンを表す。R¹ および R² の一部またはすべてが相互に結合して環を形成してもよい。〕

【化2】



〔式中 R^3 は水素原子または水酸基で置換されてもよい炭素数1～20の炭化水素基；式中 R^4 は水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、同じであっても異なってもよい。；Qは炭素数1～5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数2～10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基、； X^- は対アニオンで、ある場合とない場合があり、 X^- がある場合は；Yはカルボン酸基または炭酸基であり、 X^- がない場合は；Yはカルボン酸基、カルボン酸アニオン基、炭酸基または炭酸アニオン基であって、Yのうち1個はカルボン酸アニオン基または炭酸アニオン基である。；nは1～20の整数を表す。 R^3 および R^4 の一部またはすべてが相互に結合して環を形成してもよい。〕

【請求項2】 (A) または (B) のアニオン X^- が PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{RfSO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{RfSO}_2)_3^-$ および RfSO_3^- （Rfは炭素数1～12のフルオロアルキル基）からなる群より選ばれたイオンである請求項1記載の電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 非水溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする請求項1または2記載の電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項4】 電解液で含浸された分極性電極を有する電気化学キャパシタにお

いて、電解液として請求項 1～3 いずれか記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項 5】 炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項 4 記載の電気化学キャパシタ。

【請求項 6】 電解液で含浸された分極性電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、電解液として請求項 1～3 いずれか記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いてなることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気化学キャパシタ用電解液、およびそれを用いた電気化学キャパシタに関する。さらに詳しくは、各種電子機器のメモリーバックアップ用、および大電流を必要とする電気自動車などの電力用として用いられる、耐電圧が高く、エネルギー密度が大きい電気化学キャパシタ、ならびにそれに用いる電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水電解液を用いる電気化学キャパシタは、耐電圧を高くできるため、水系電解液を用いる電気化学キャパシタよりエネルギー密度を高くできるという利点がある。これらは、民生用電子機器のバックアップ電源として急速に普及している。特に近年注目を集めている、50F以上の静電容量を有する、電気自動車、ハイブリッド自動車および電力貯蔵などの電力系の用途の電気化学キャパシタには非水電解液を使用したものが適している。

【0003】

電気化学キャパシタ用の非水電解液として、プロピレンカーボネート溶媒にホウフッ化第4級アンモニウム塩（棚橋ら、電気化学、56巻、892頁、1988年）またはホウフッ化第4級ホスホニウム塩（平塚ら、電気化学、59巻、209頁、1991年）を溶解させたものが実用化されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような非水電解液を用いた電気化学キャパシタは、しばしばその耐電圧が不十分で、かつ容量が経時的に低下する問題点があった。本発明の目的は、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制しうる非水電解液、およびそれを用いた電気化学キャパシタを提供することである。

【0005】

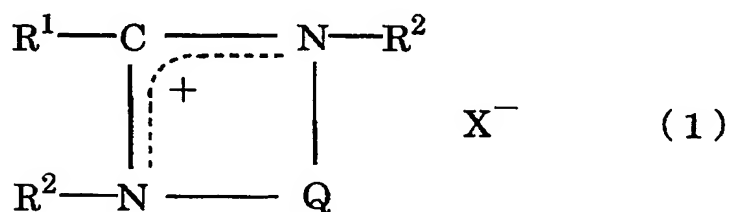
【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特に環状アミジニウム塩由来の一般式（２）で示される環状アミジニウム塩誘導体（Ａ）が含まれているためであり、この物質を低減することにより、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制しうることを見だし、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が電気化学キャパシタ、特に電気二重層コンデンサの性能に影響を与えることは今まで知られていなかった。

すなわち本発明は、一般式（１）で表される環状アミジニウム塩（Ｂ）が非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、一般式（２）で表される環状アミジニウム塩誘導体（Ａ）の総量が（Ａ）と（Ｂ）の合計量に対して該電解液中に 5 m o l % 以下含有されてなることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液、

【0 0 0 6】

【化3】



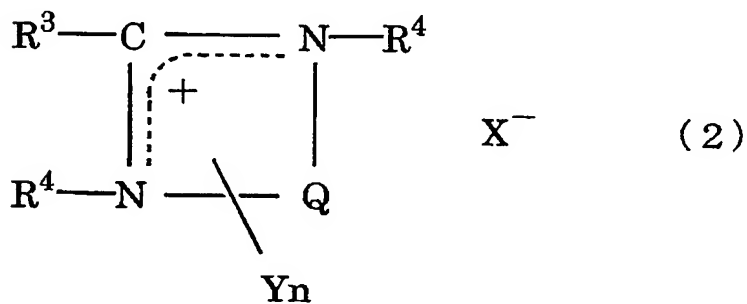
【0 0 0 7】

〔式中R¹は水素原子または水酸基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；式中R²は水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、エーテル基もしくは

アルデヒド基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、同じであっても異なってもよい。；Qは炭素数1～5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数2～10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基；X⁻は対アニオンを表す。R¹およびR²の一部またはすべてが相互に結合して環を形成してもよい。]

【0008】

【化4】



【0009】

[式中R³は水素原子または水酸基で置換されてもよい炭素数1～20の炭化水素基；式中R⁴は水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、同じであっても異なってもよい。；Qは炭素数1～5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、もしくはアルデヒド基を有していてもよい炭素数2～10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基、；X⁻は対アニオンで、ある場合とない場合があり、X⁻がある場合は；Yはカルボン酸基または炭酸基であり、X⁻がない場合は；Yはカルボン酸基、カルボン酸アニオン基、炭酸基または炭酸アニオン基であって、Yのうち1個はカルボン酸アニオン基または炭酸アニオン基である。；nは1～20の整数を表す。R³およびR⁴の一部またはすべてが相互に結合して環を形成してもよい。]

該電解液を用いてなる電気化学キャパシタおよび該電解液を用いてなる電気二重層コンデンサである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係わる電解液中の(A)の総量は(A)と(B)の合計量に対して5mol%以下である必要がある。5mol%を超える(A)が含まれている場合は、耐電圧が低下したり、キャパシタの容量低下を起こしたりする。電解液中の(A)の含有率は、好ましくは1mol%以下、さらに好ましくは0.1mol%以下である。

【0011】

本発明の電解液で使用される環状アミジニウム塩(B)は、通常第3級環状アミジンをジアルキル炭酸のような炭酸エステルで4級化し、得られた炭酸エステル塩を適当な酸アニオンに交換することによって得られる。この反応の過程で反応系内に炭酸ガスが混在するため、環状アミジニウム塩と炭酸ガスが反応し(A)が副生するため、(A)を不可避免的に不純物として含む。従って、これらの環状アミジニウム塩を非水溶媒に溶質として溶解してなる電解液にも(A)が含まれることになる。

【0012】

本発明で規定される(A)の含有率の分析法としては、高速液体クロマトグラフ(以下HPLCと略記)が使用できる。HPLCの測定条件は次に示す条件で行った。機器: 型名(LC-10A)、メーカー(島津製作所)、カラム: CAPCELL PAC UG120C18 (4.6mmφ×25cm) メーカー(資生堂)、移動相: リン酸の濃度10mmol/l、過塩素酸ナトリウムの濃度100mmol/lの水溶液、流速: 0.8ml/min、検出器: UV(210nm)、注入量: 20μl、カラム温度: 40℃。

【0013】

本発明で使用される環状アミジニウム塩(B)は、上記一般式(1)で表される。(B)の対アニオンX⁻としては、PF₆⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、N(RfSO₂)₂⁻、C(RfSO₂)₃⁻およびRfSO₃⁻(Rfは炭素数1~12のフルオロアルキル基)からなる群より選ばれたアニオンが好ましい。

【0014】

本発明で使用する環状アミジニウム塩 (B) のカチオンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0015】

・テトラヒドロピリミジニウム系化合物

1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネニウム、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウム、5-エチル-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネニウムなど。

・イミダゾリニウム系化合物

1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-(2'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-(4'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリニウムなど

・イミダゾリウム系化合物

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1

、3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-(2'-ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-(4'-ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリウム、1, 1-ジメチルイミダゾリウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 5-ペンタメチルイミダゾリウムなど

【0016】

本発明の電解液で使用される非水溶媒としては公知のものが使用され、電解質の溶解性と電気化学的安定性から通常選択される。具体例としては以下のものが挙げられる。これらのうち2種以上を併用することも可能である。

【0017】

- ・エーテル類：鎖状エーテル〔炭素数2～6（ジエチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）；炭素数7～12（ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなど）〕、環状エーテル〔炭素数2～4（テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサンなど）；炭素数5～18（4-ブチルジオキソラン、クラウンエーテルなど）〕。
- ・アミド類：N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド、N-メチルピロリドンなど。
- ・カルボン酸エステル類：酢酸メチル、プロピオン酸メチルなど。

- ・ラクトン類： γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。
- ・ニトリル類：アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、アクリロニトリルなど。
- ・カーボネート類：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど。
- ・スルホキシド類：ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランなど。
- ・ニトロ化合物：ニトロメタン、ニトロエタンなど。
- ・複素環式溶媒：N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリジノンなど。

【0018】

これらのうち好ましいのは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする非水溶媒である。ここで「主成分とする」とは、非水溶媒のうち、50重量%以上、好ましくは70重量%以上を前掲の化合物が占めることをいう。

より好ましくはカーボネート類およびスルホキシド類であり、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スルホランである。

【0019】

電解液中に占める(B)の濃度は、電解液の電気伝導度、内部抵抗の観点から0.1モル/リットル以上が好ましく、0.5モル/リットル以上がさらに好ましく、低温時の塩析出の観点から5モル/リットル以下が好ましく、4モル/リットル以下がさらに好ましい。

【0020】

本発明で規定される(A)としては、(B)のカチオンとして例示した上記のA

ミジン化合物に、Yなる官能基（カルボン酸基、カルボン酸アニオン基、炭酸基または炭酸アニオン基）が付加した化合物であって、対アニオン X^- がある場合とない場合がある。対アニオン X^- としては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(RfSO_2)_2^-$ 、 $C(RfSO_2)_3^-$ および $RfSO_3^-$ （Rfは炭素数1～12のフルオロアルキル基）からなる群より選ばれたアニオンが挙げられる。X $^-$ がある場合はYはカルボン酸基または炭酸基であり、X $^-$ がない場合はYはカルボン酸基、カルボン酸アニオン基、炭酸基または炭酸アニオン基であって、Yのうち1個はカルボン酸アニオン基または炭酸アニオン基である。

(A) の具体例としては以下のものが挙げられる。

・対イオンがない場合

1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン-4-カルボン酸などがあげられ、上記化合物のカルボン酸基またはカルボン酸アニオン基をそれぞれ炭酸基または炭酸アニオン基に置き換えた化合物が挙げられる。

・対イオンがある場合

1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボン酸-テトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボン酸-テトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4, 5-ジカルボン酸-テトラフルオロボレートが挙げられ、上記化合物のカルボン酸基を炭酸基に置き換えた化合物が挙げられる。

さらに上記テトラフルオロボレートを、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(RfSO_2)_2^-$ 、 $C(RfSO_2)_3^-$ および $RfSO_3^-$ （Rfは炭素数1～12のフルオロアルキル基）に置き換えた化合物が挙げられる。

その他 (B) で例示したカチオンまたはその塩（対イオンとして PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(RfSO_2)_2^-$ 、 $C(RfSO_2)_3^-$

および $RfSO_3^-$ (Rf は炭素数 1 ~ 12 のフルオロアルキル基) からなる群より選ばれたアニオン) に同様にカルボン酸基、カルボン酸アニオン基、炭酸基または炭酸アニオン基が付加した化合物が例としてあげられる。

【0021】

(A) の含有量を本発明のような微量に低減する方法としては、(B) の製造時に (A) の副生を抑制する方法と、製造後に除去する方法がある。

製造時に (A) の副生を抑制する方法としては、反応時に系中の炭酸ガスの濃度を低減する方法が挙げられる。(B) は、通常第 3 級アミジン塩をメタノール等のプロトン性極性溶媒中でジメチル炭酸等のジアルキル炭酸と 100 ~ 180℃ の温度で加圧条件下で反応させることによって得られる。このような条件下では系中に存在する水分とジアルキル炭酸との反応や、反応で得られた環状アミジニウム塩のモノアルキル炭酸塩の分解によって炭酸ガスが副生し、この炭酸ガスが環状アミジニウム塩と反応して (A) を副生する。従ってこの炭酸ガスと環状アミジニウム塩との反応機会を低下させることで (A) の副生を抑制することができる。具体的にはメタノール等の溶剤を増量して反応系中の炭酸ガス濃度を低減する方法、反応系中の炭酸ガスを系外に除去しながら反応を行う方法等が挙げられる。反応系中の炭酸ガスを系外に除去する方法としては、反応中に発生するガスによって上昇する圧力を、バルブの調整で抜くことで行われ、通常冷却コンデンサを経由してメタノール等の溶媒は凝縮させて槽に戻すことで、炭酸ガス等のガスだけを除去することができる。

また、製造後に (A) を除去する方法としては、例えば、シリカゲル、活性炭、活性アルミナ、特殊なモレキュラーシーブ等の吸着剤で吸着処理する方法、再結晶によって取り除く方法、溶剤によって抽出する方法がある。吸着処理する方法、再結晶する方法、抽出する方法はそれぞれ単独で行っても良いし、組み合わせて行っても良い。

【0022】

電解液中の含水量は電気化学的安定性の観点から 300 ppm 以下が好ましく、さらに好ましくは 100 ppm 以下、特に好ましくは 50 ppm 以下である。

【0023】

本発明に係わる電気化学キャパシタは、電解液として、上述の本願発明に係わる電解液を使用したものである。該電気化学キャパシタは、電極、集電体、セパレーターを備えるとともに、キャパシタに通常用いられるケース、ガスケットなどを任意に備え、電極のうち正極と負極の少なくとも一方は、炭素質物質を主成分とする分極性電極のような物質である。上記電解液は、電極及びセパレーターに含浸される。電気化学キャパシタのうち、電極に分極性電極、例えば活性炭等を使用するものが、電気二重層コンデンサである。

【0024】

分極性電極の主成分は、電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ、適度な電気伝導度を有することから炭素質物質が好ましく、上記のように、正極と負極の少なくとも一方は炭素質物質である。電荷が蓄積する電極界面が大きい点から、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔性炭素質物質がさらに好ましい。多孔性炭素質物質の比表面積は、目的とする単位面積あたりの静電容量(F/m^2)と、高比表面積化に伴う嵩密度の低下を勘案して選択されるが、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が $30\sim 2,500\text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく、体積あたりの静電容量が大きいことから、比表面積が $300\sim 2,300\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭が特に好ましい。

【0025】

活性炭の原料としては、木材、のこくず、やしがら、パルプ廃液などの植物系物質；石炭、石油重質油、またはそれらを熱分解して得られる石炭系及び石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、タールピッチなどの化石燃料系物質；フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、プラスチック廃棄物などの合成高分子系物質；廃タイヤなど、各種のものが用いられる。これらの原料を炭化後、ガス賦活法または薬品賦活法によって賦活する。ガス賦活法は物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭を得る方法である。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、リン酸、リン酸ナトリ

ウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウムなどがあげられる。本発明に用いる活性炭の製法としては、上記のいずれを用いてもよい。

【0026】

これらの活性炭のうち、ガス賦活法において、やしがら、石炭、またはフェノール樹脂を炭化したものを原料として得られる活性炭は、比較的高い静電容量を示し、かつ工業的に大量生産が可能であり、安価であるため、本発明に好適である。また、薬品賦活法では、水酸化カリウムを用いる薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活と比べて、製造コストは高いものの、静電容量が大きい傾向があることから好ましい。賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、などの不活性雰囲気下で、通常500～2,500℃、好ましくは700～1,500℃で熱処理することによって、表面の不要な官能基を除去し、炭素の結晶性を発達させて、電子伝導性を増加させてもよい。

【0027】

活性炭の形状は、破碎状、粒状、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状など各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。粒状の炭素質物質の場合、電極の嵩密度が向上し、内部抵抗が低減することから、平均粒径は30 μm 以下が好ましい。

【0028】

上述の炭素質物質を主体として用いる分極性電極は、通常、該炭素質物質、導電剤及びバインダー物質から構成される。該電極は、従来より知られている方法によって成形することが可能である。たとえば、炭素質物質とアセチレンブラックとの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加し、混合した後プレス成形して得られる。また、炭素質物質とピッチ、タール、フェノール樹脂などのバインダー物質を混合して成形した後不活性雰囲気下で熱処理して焼結体得られる。あるいは、導電剤やバインダーを用いず、炭素質物質のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極の形状は、基材表面の薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、及び複合物からなる板状成形体のいずれであってもよい。

【0029】

該電極に用いられる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックのようなカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維などの炭素系導電剤；酸化ルテニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；ならびにアルミニウム、ニッケルなどの金属繊維が好ましく、1種または2種以上を用いることができる。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックが特に好ましい。

【0030】

電極中の導電剤の配合量は、炭素質物質の種類と形状によっても異なり、たとえば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭に対する配合量は、活性炭の嵩密度によっても異なるが、電極に必要な静電容量を保持し、かつ内部抵抗を小さくするために、活性炭に対して5～50重量%が好ましく、10～30重量%が特に好ましい。

【0031】

バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド、フェノール樹脂、石油ピッチ、及び石炭ピッチが好ましく、1種または2種以上を用いることができる。

【0032】

電極体中のバインダー物質の配合量は、炭素質物質の種類と形状によっても異なるが、例えば炭素質物質が活性炭の場合、活性炭に対して0.5～30重量%が好ましく、2～30重量%が特に好ましい。

【0033】

集電体は、電気化学的および化学的に耐腐食性のものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、正極集電体としてはステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルなど；負極集電体としては、ステンレス、アルミニウム、ニッケルおよび銅などが好適に使用される。

【0034】

セパレーターは、厚さが薄く、電子絶縁性およびイオン通過性の高い材料が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン

などの不織布、またはビスコースレーヨンや天然セルロースの抄紙等が好適に使用される。

【0035】

本発明の電気化学キャパシタの態様としては、コイン型、捲回型、角形のものがあげられる。本発明の電気化学キャパシタ用電解液は、いずれの電気二重層キャパシタにも適用できる。

【0036】

【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下、特に記載のないかぎり、「部」は「重量部」を意味する。

【0037】

実施例 1

1-エチルイミダゾール 96 部、ジメチル炭酸 135 部およびメタノール 192 部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。ついで 130℃まで昇温し反応を開始した。圧力約 7 kg/cm² で 60 時間反応を行った。圧力は最初約 4.5 kg/cm² であったが、炭酸ガスの発生で徐々に上昇したので、適宜冷却コンデンサの上部からガス抜きを行い、圧力を約 7 kg/cm² 以下に調節した。冷却後、反応液を NMR 分析した結果、1-エチルイミダゾールが消失し、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。得られた 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸溶液 423 部をフラスコに取り、攪拌下にホウフッ化水素酸水溶液 209 部（純分 42 重量%）を室温下約 30 分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下終了後、泡の発生がおさまった後、反応液をロータリーエバポレーターに移し、溶媒を全量留去した。フラスコ内に無色透明の液体が 198 部残った。この液を HPLC 分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート 98 mol%、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウ

ム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン-4-カルボン酸の総量が2 mol %であった。HPLC分析の測定条件は上記に記載したとおりである。以下の実施例及び比較例についても同じである。得られた塩198 gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。

【0038】

実施例2

実施例1において、反応の圧力を4.5 kg/cm²になるようにガス抜きを行い反応を行った。その他の条件は実施例1と同じで行った。得られた塩のHPLC分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート99 mol %、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン-4-カルボン酸の総量が1 mol %であった。得られた塩198 gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。

【0039】

実施例3

実施例2で得られた塩198部に活性炭40部を仕込み室温で8時間攪拌した後、活性炭を緻密なろ紙5C (メーカー: アドバンテック、品番: 5C) で全量濾別した。得られた塩のHPLC分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート99.5 mol %、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベ

タイン-4-カルボン酸の総量が0.5mol%であった。得られた塩198gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。

【0040】

実施例4

実施例3で得られた塩198部に活性炭40部を再度仕込み室温で8時間攪拌した後、活性炭を緻密なろ紙5Cで全量濾別した。得られた塩のHPLC分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート99.9mol%、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン-4-カルボン酸の総量が0.1mol%であった。得られた塩198gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。

【0041】

実施例5

実施例4で得られた塩198部に活性炭40部を再度仕込み室温で8時間攪拌した後、活性炭を緻密なろ紙5Cで全量濾別した。得られた塩のHPLC分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート99.99mol%、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル（アニオン）ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル（アニオン）ベタイン-4-カルボン酸の総量が0.01mol%であった。得られた塩198gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。

【0042】

実施例6

実施例 4 で得られた塩 198 g をアセトニトリルに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。

【0043】

実施例 7

実施例 4 で得られた塩 198 g をスルホランに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。

【0044】

比較例 1

実施例 1 においてメタノールの仕込量を 96 部とし、その他の条件は実施例 1 と同じで行った。得られた塩の HPLC 分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート 93 mol %、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン-4-カルボン酸の総量が 7 mol % であった。得られた塩 198 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。

【0045】

比較例 2

比較例 1 で得られた塩 198 g をアセトニトリルに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。

【0046】

比較例 3

比較例 1 で得られた塩 198 g をスルホランに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。

【0047】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 3 で使用した電解液におけるその他の不純物含量はすべて以下の水準であった。水分は 10 ppm 以下、3 級アミンおよび 3 級アミン

塩は 1 mmol/kg 以下、 BF_4^- の加水分解物は 100 ppm 以下、ケイフッ化水素酸およびケイフッ化水素塩は 1 ppm 以下、硫酸および硫酸塩は 1 ppm 以下、フッ化水素およびフッ化物塩は 1 ppm 以下、グリコールは 10 ppm 以下、クロルヒドリンは 10 ppm 以下、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛のイオン含量はすべて 0.1 ppm 以下。

また、実施例 1～7、比較例 1～3 で使用した電解質の酸と塩基の比は酸/塩基 = 1.000 であった。

【0048】

表 1 に示した、実施例 1～7 の電解液と比較例 1～3 の電解液を用いて、捲回形電気二重層コンデンサ（サイズ； $\phi 18\text{ mm} \times L 40\text{ mm}$ ，定格； 2.3 V ）を作製し、この捲回形電気二重層コンデンサを使用して、電解液の耐電圧を自己放電特性を測定することで評価した。表 1 に自己放電後の残存電圧を示す。

次に、自己放電特性の測定方法を説明する。室温下 2.5 V で 24 時間充電した上記で作成した捲回形電気二重層コンデンサを室温下で 50 時間放置し、その後、この捲回形電気二重層コンデンサの端子間電圧を測定した。この測定で得られた 24 時間後の端子間電圧を残存電圧とした。残存電圧が高いほど耐電圧が高く、低いほど耐電圧が低いことになる。

【0049】

容量保持率

前記捲回形電気二重コンデンサを用いて、 70°C 、 2.5 V の高温負荷試験を行い、1000 時間経過後の容量保持率を表 1 に示す。

$$\text{容量保持率 (\%)} = (1000\text{ 時間後の容量}) / (\text{初期の容量}) \times 100$$

次に、容量測定方法を説明する。室温下 2.5 V で 1 時間充電した捲回形電気二重層コンデンサを、定電流負荷装置を用いて 500 mA で定電流放電を行い、捲回形電気二重層コンデンサの端子間電圧が 1.5 V から 1.0 V へ変化する間の時間より容量を算出した。容量算出の方法は、 $Q = i \times t = C \times V$ の関係から、 $C = i \times \Delta t / \Delta V$ となり、本測定においては、 $i = 0.5\text{ (A)}$ ， $\Delta V = 1.5 - 1.0 = 0.5\text{ (V)}$ とした。ここで Q は放電電荷量 (C)， i は放電電流

(A), t は放電時間 (sec), C は容量 (F), V は電圧 (V) である。

【0050】

【表 1】

試験サンプル	電解液	(A) 含有量 (mol%)	残存電圧 (V)	容量保持率 (%)
実施例 1	EMI·BF ₄ /PC	2	2.30	90
実施例 2	EMI·BF ₄ /PC	1	2.35	92
実施例 3	EMI·BF ₄ /PC	0.5	2.45	94
実施例 4	EMI·BF ₄ /PC	0.1	2.40	95
実施例 5	EMI·BF ₄ /PC	0.01	2.40	96
実施例 6	EMI·BF ₄ /AN	0.1	2.35	94
実施例 7	EMI·BF ₄ /SL	0.1	2.20	96
比較例 1	EMI·BF ₄ /PC	7	1.95	82
比較例 2	EMI·BF ₄ /AN	7	1.80	78
比較例 3	EMI·BF ₄ /SL	7	1.95	85

【0051】

EMI·BF₄: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、

PC: プロピレンカーボネート、

AN: アセトニトリル、

SL: スルホラン

(A): 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-4-カルボキシル (アニオン) ベタイン-5-カルボン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-5-カルボキシル (アニオン) ベタイン-4-カルボン酸の混合物

【0052】

なお、上記本発明の実施例 1～7 においては捲回形電気二重層コンデンサについて説明したが、コイン形や積層形など他の構造の電気二重層コンデンサの電解液に適用しても、本発明の実施例 1～7 と同様の効果が得られるものである。

【0053】

【発明の効果】

本発明の電解液は不純物である環状アミジニウム塩誘導体（A）が少ないために、耐電圧および容量の保持率に優れている。上記効果を奏することから、該電解液を用いた電気化学キャパシタは各種電子機器のメモリーバックアップ用、各種電源のバックアップ電源、太陽電池との組み合わせで使用される蓄電素子等の２次電池を代替する蓄電装置としてや大電流を必要とするモーター駆動用電源、電動工具等のパワーツール用電源、電気自動車用のパワー用電源として好適である。

【書類名】

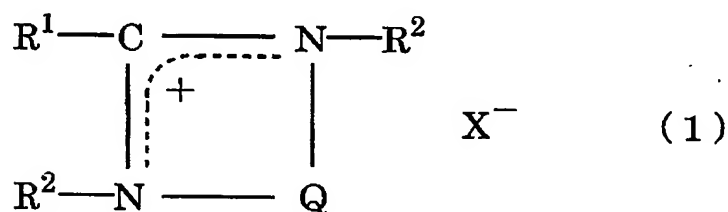
要約書

【要約】

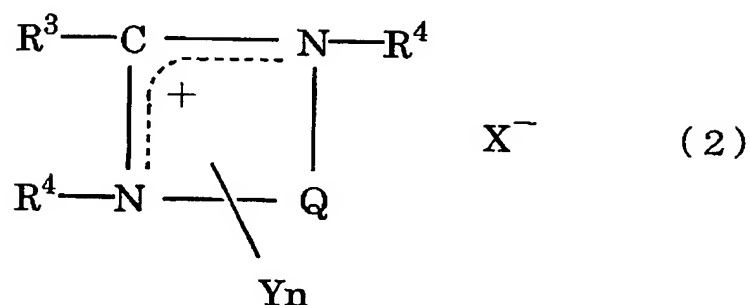
【課題】 耐電圧の低下、及びキャパシタの容量低下を抑制しうる非水電解液、およびそれを用いた電気化学キャパシタを提供することである。

【解決手段】 一般式（１）で表される環状アミジニウム塩（Ｂ）が非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、一般式（２）で表される環状アミジニウム塩誘導体（Ａ）の総量が（Ａ）と（Ｂ）の合計量に対して該電解液中に 5 m o l % 以下含有されてなることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液を用いる。

【化１】



【化２】



【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-218414
受付番号	50201107708
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年 7月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月26日

次頁無

特願 2002-218414

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社

特願 2002-218414

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.